

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re: Appeal to the Board of Patent Appeals and Interferences

PATENT
APPLICATION

In re PATENT APPLICATION of

Inventor(s): Sugiyama et al.

Appl. No.: 09

Series Code ↑

098,730

Serial No. ↑

Group Art Unit: 1743

Examiner.: Tung

Atty. Dkt. P 254782

M#

U3-9817-TS

Client Ref

Filed: June 18, 1998

Title: MULTILAYERED AIR-FUEL RATIO SENSOR

Hon. Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

Date: October 23, 2001

RECEIVED

OCT 25 2001

TC 1700

Sir:

1. ☐ **NOTICE OF APPEAL.** Applicant hereby appeals to the Board of Patent Appeals and Interferences from the decision (not Advisory Action) dated _____ of the Examiner twice/finally rejecting claim(s) in this application or in this application and its parent application.
2. ☒ **BRIEF** on appeal in this application attached in triplicate (extendable up to 5 months).
3. ☐ An **ORAL HEARING** is respectfully requested under Rule 194 (due two months after Examiner's Answer- unextendable)
4. ☐ Reply Brief is attached in triplicate (due two months after Examiner's Answer - unextendable).
5. ☐ "Small entity" statement filed: ☐ herewith. ☐ previously.
6. ☐ Fee **NOT** required if/since paid in prior appeal in which the Board of Patent Appeals and Interferences did not render a decision on the merits (35 USC 134).

7. FEE CALCULATION

	Large/Small Entity	Fee Code
If box 1 above is X'd, enter	\$320/160	\$0 119/219
If box 2 above is X'd, enter	\$320/160	\$320 120/220
If box 3 above is X'd, enter	\$280/140	\$0 121/221
If box 4 above is X'd, enter nothing	- 0 - (no fee)	
8. Original due date: October 29, 2001		
9. Petition is hereby made to extend the original due date (1 mo) \$110/\$55		115/215
to cover the date this response is filed for which the (2 mos) \$400/\$200		116/216
requisite fee is attached. (3 mos) \$920/\$460		117/217
(4 mos) \$1,440/\$720		118/218
(Usable only if box 2 is X'd--- 5 mos) \$1,960/\$980	+\$0	128/228
10. Enter any previous extension fee paid <input type="checkbox"/> previously since above		
Original due date (item 8); <input type="checkbox"/> with concurrently filed amendment	-\$0	
11. Subtract line 9 from line 8 and enter: Total Extension Fee		+\$0
12. TOTAL FEE ATTACHED =		\$320

(Our Deposit Account No. 03-3975)

(Our Order No. 60388

C#

254782

M#

CHARGE STATEMENT: The Commissioner is hereby authorized to charge any fee specifically authorized hereafter, or any missing or insufficient fee(s) filed, or asserted to be filed, or which should have been filed herewith or concerning any paper filed hereafter, and which may be required under Rules 16-18 (missing or insufficiencies only) now or hereafter relative to this application and the resulting Official Document under Rule 20, or credit any overpayment, to our Accounting/Order Nos. shown above, for which purpose a duplicate copy of this sheet is attached. This CHARGE STATEMENT does not authorize charge of the issue fee until/unless an issue fee transmittal sheet is filed.

Pillsbury Winthrop LLP Intellectual Property Group

1600 Tysons Boulevard
McLean, VA 22102
Tel: (703) 905-2000

By: Atty: Kenneth M. Fagin

Reg. No. 37,615

Atty/Sec: KMF/emg

Sig: *[Signature]*

Fax: (703) 905-2500

Tel:

NOTE: File this cover sheet in duplicate with PTO receipt (PAT-103A) and attachments

183
#28
APR
8/26/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
BEFORE THE BOARD OF PATENT APPEALS AND INTERFERENCES

In re Application of: Sugiyama et al

Application No.: 09/098,730

Filed: June 18, 1998

Title: MULTILAYERED AIR-FUEL
RATIO SENSOR



Group: 1743

Examiner: Tung

RECEIVED

OCT 25 2001

* * * *

TC 1700

October 23, 2001

APPEAL BRIEF

Hon. Commissioner of Patents
Washington, D. C. 20231

Sir:

In response to the final Office Action mailed April 24, 2001, the Supplemental final Office Action mailed May 11, 2001, and the Advisory Action mailed September 13, 2001, Applicants appeal the final rejection of claims 1, 2, 4, 6, 7, 10, 11, and 18-22. A Notice of Appeal was filed on August 29, 2001. This appeal is proper under 37 C.F.R. § 1.191 because the claims are finally rejected and have been rejected more than twice over the course of prosecution of this Application. Applicants are submitting this Brief in triplicate as required under 37 C.F.R. § 1.192.

(1). **Real Party in Interest**

The real party in interest is DENSO CORPORATION, the assignee of record. The inventors assigned the Application to DENSO CORPORATION by an Assignment which was recorded at Reel 9469, Frame 0092 on September 15, 1998.

10/24/2001 CNGUYEN 00000048 09098730

01 FC:120

320.00 0P

3022882_1.DOC

(2). **Related Appeals and Interferences**

There are no related appeals and/or interferences which would directly affect or be directly affected by or have a bearing on the Board's decision in this pending Appeal.

(3). **Status of Claims**

Claims 1, 2, 4, 6, 7, 10, 11, and 18-22 are pending in the Application. Claims 1, 2, 4, 6, 7, 10, 11, and 18-22 are finally rejected.

(4). **Status of Amendments**

As indicated in the September 13, 2001 Advisory Action, the amendments presented in the August 29, 2001 Amendment have been entered. The claims, as presently pending and as so amended, are listed in the attached Appendix.

(5). **Summary of the Invention**

The invention relates to multilayered air-fuel ratio sensors of the sort which are used to control the operation of an internal combustion engine. In of air-fuel ratio sensors of the sort to which the invention pertains, a series of substrate layers, including at least one solid electrolytic substrate layer and at least one insulating substrate layer, are laminated together. Various ones of the layers have cavities formed in them. A reference gas (e.g., air) is introduced into one such cavity, and gas being measured (e.g., exhaust gas) is introduced into another such chamber. Appropriate electrodes are formed on opposite surfaces of the electrolytic substrate layer, and by measuring one or more electrical parameters such as current flow or voltage across the electrolytic substrate layer between the electrodes, various

parameters of interest (air-fuel ratio, carbon monoxide concentration, nitrogen oxide concentration, etc.) can be ascertained, as is known in the art.

As is also known in the art, in order for such air-fuel ratio sensors to function properly, the sensing element needs to be at a predetermined, elevated active temperature. Therefore, such air-fuel ratio sensors typically also have a heater to heat the sensor element to the active temperature. Heating the sensor can cause thermal shock and/or thermally induced stress, which can cause cracks to form in the sensor. Such cracks can cause the sensor to break (as a result of vibration to which it is subjected) or otherwise fail. The present invention overcomes such drawbacks in the prior art.

According to the present invention, an air-fuel ratio sensor includes, in addition to at least one solid electrolytic substrate layer and at least one insulating substrate layer, a boundary layer that is interposed between the solid electrolytic substrate layer and the insulating substrate layer. The boundary layer has an average sintered particle size that is larger than the average sintered particle size of the electrolytic substrate layer and that is larger than the average sintered particle size of the insulating substrate layer. As illustrated in FIGURES 5 and 6 of the Application, providing such a boundary layer (termed a "heterogeneous layer" in those FIGURES) significantly increases the sensor's bending strength (which increases the sensor's resistance to breaking) and the sensor's spalling strength (which increases the sensor's ability to withstand thermal shock).

In preferred embodiments, as reflected by the various claims, the porosity of the boundary layer is also larger than the porosity of the substrate layers, and the composition of

the boundary layer is different from the composition of the electrolytic substrate layer and/or the insulating substrate layer.

(6). **Issues Presented for Review**

Whether claims 1, 2, 4, 6, 7, 10, 11, and 18-22 would have been obvious in view of the prior art. More particularly, whether the claims would have been obvious based on Mase et al., U.S. Patent No. 4,861,456, in view of Suzuki et al., U.S. Patent No. 4,177,112.

(7). **Grouping of the Claims**

All claims stand or fall together.

(8). **Argument**

The primary issue on Appeal is whether the claimed invention would have been obvious based on Mase et al., U.S. Patent No. 4,861,456, in view of Suzuki et al., U.S. Patent No. 4,177,112.¹ According to the May 11, 2001 Office Action,

Mase '456 discloses an alumina layer 54 directly sandwiched by an insulating layer 50 and an electrolyte layer 28, an alumina layer 34 directly sandwiched by electrolyte layers 28 and 8, and an alumina layer 20 directly sandwiched by electrolyte layers 8 and 10. The alumina layers are porous for the purpose of minimizing stress due to difference in coefficients of thermal expansion. Thus, the alumina layers correspond to applicant's "boundary layer". See col. 6, line 50 to col. 8, line 38. Applicant's [sic] claims differ by calling for the boundary layer to have an average

¹ As noted above, all claims stand or fall together. Accordingly, Applicants' argument is limited to the combined teachings of Mase et al. and Suzuki et al. vis-à-vis the average sintered particle size and relative porosity of the claim-specified layers.

sintered particle size larger than or different from those of the electrolyte layer and the insulating layer.^[2]

Furthermore, according to the Examiner, Suzuki discloses first and second coating layers 4 and 4', with it being specified that the pores of the second coating layer are larger than the pores of the first coating layer and that the average grain size of the second coating layer (approximately 40 μ) is larger than the average grain size of the first coating layer (approximately 10 μ). Therefore, according to the Examiner,

[i]t would have been obvious for Mase to use larger particles in the boundary layer in order to obtain a more porous layer in view of Suzuki, since the adoption of known features from analogous prior art in the absence of unexpected result [sic] is within the skill of the art [and also since it] would make it unnecessary to resort to subsequent treatment for effecting the desired high porosity in the boundary layer.

Applicants respectfully submit that the combination of references does not disclose the claimed invention and, secondarily, that the assumption underlying the Examiner's analysis is incorrect.

a. **Mase '456 Does Not Disclose What the Examiner Asserts It Discloses**

In essence, the Examiner's argument is that (a) Mase discloses the boundary layer as being more porous than the electrolytic and insulating layers; (b) Suzuki establishes equivalence of porosity and particle size; and (c) therefore, it would have been obvious to make the particles of the Mase boundary layer larger than those of the electrolytic substrate layer and insulating substrate layer in order to achieve the larger porosity of the boundary

² The claims, as pending, have been amended to specify that the average sintered particle size of the boundary layer is larger than that of both the solid electrolytic substrate layer and the insulating substrate layer. The Examiner's assertion that the claims differ from Mase '456 to the extent they call for the boundary layer to have an average sintered particle size larger than or different from those of the electrolyte layer and insulating layer is an artifact from a previous rejection, at which point the claims specified more broadly that the average sintered boundary layer particle size is larger than that of the electrolytic substrate layer but simply different than that of the insulating substrate layer.

layer. Applicants note, however, that all Mase '456 indicates is that the electrical insulation layer 54 is formed of the same materials as used for the insulation layers 20, 26, and 34 (see column 8, lines 11-13), and that "it is preferred that the insulation layers 20, 26 and 34 are made porous, for effectively minimizing a stress due to difference in coefficient of thermal expansion between these insulation layers and the solid electrolyte materials 8, 10, 28." (See column 6, lines 61-68 of Mase '456.) Notably, Mase does not teach that the electrically insulating layer 54 is more porous (or even less porous) than the adjacent layers; rather, Mase is silent on this point. Accordingly, the combination of Mase and Suzuki does not appear to yield the claimed invention; therefore, Applicants respectfully submit that the rejection should be withdrawn.

b. Larger Porosity Does Not Equal Larger Average Sintered Particle Size

Even if Mase '456 does disclose what the Examiner has been asserting it discloses, average sintered particle size and porosity are not necessarily directly related.³ In support of this assertion, Applicants previously provided the Examiner with factual evidence. In particular, Applicants submitted a published article entitled "High Purity/Fine Alumina" from the Sumitomo Chemical Company (copy enclosed) with the August 16, 2000 Response. As shown on page 2 of the article, the product AKP-3000 has an average sintered particle size (0.55 μ) that is smaller than that of the product AKP-20 (0.57 μ), whereas AKP-3000 has a

³ Applicants note that the Application indicates (e.g., at page 4, lines 7-13) that the boundary layer preferably has a porous rate larger than those of the neighboring substrate layers but that it has an average sintered particle diameter larger than those of the neighboring layers. In other words, one attribute is preferable, whereas the other is defining. Consistent with this, claims 1 and 18 specify the relationship between average sintered particle size, with claims 2 and 19, respectively, further reciting relative porosity. The fact that the Examiner has not rejected claims 2 and 19 under 35 U.S.C. § 112, paragraph 4 as not specifying a further limitation of the claimed subject matter undercuts the Examiner's implicit assumption that average sintered particle size and porosity are one and the same.

significantly lower fired density, and therefore a significantly higher fired porosity, than AKP-20.

In further support of the fact that average sintered particle size is not analogous to porosity, Applicants submitted an article entitled "Development of Advanced Alumina 'Sumicorundum'" (copy enclosed along with a copy of a translation of the relevant portion of that article with the January 25, 2001 Amendment. As explained in that article and in the Amendment with which it was submitted, when the particle size distribution is spread over a wide range (i.e., when the particle size is non-uniform), the sintering reaction begins with relatively small particles randomly and locally, thereby causing unevenness and resulting in residual voids or bulky particles (i.e., higher porosity). Therefore, as the authors of that article explain, using particles having uniform or homogeneous size is key to avoiding the formation of residual voids or bulky particles, which can cause the sintered body to have poor properties. According to the article, with Sumicorundum, higher sintering density (i.e., lower porosity) than AKP can be obtained, despite the fact that the particle size of Sumicorundum is larger than that of AKP.

In response to such evidence, the Examiner tried to dismiss AKP-3000 as "one slight deviation" from the perceived principle of "higher porosity equals larger grain size," which alleged deviation could be explained by its wider particle distribution range (as Applicants themselves explained). (See page 3 of the February 1, 2001 Advisory Action.) Therefore, the Examiner asserted in unsupported, self-fulfilling fashion, "[i]t would be reasonable to conclude that if AKP-3000 had the same particle distribution range as AKP-20, AKP-3000 would yield a higher density than the latter." Based on that hypothetical departure from what the Sumitomo publication in fact discloses, the Examiner made the erroneous assertion that

"the Sumitomo publication is considered to support the Examiner's position rather than the applicant's position." Id. Similarly, the Examiner admitted that the Sumicorundum article teaches that a larger particle size can yield higher density, but dismissed or "explained away" that result on the basis that "it is clear from the discussion at page 1, second paragraph from the bottom, of the translation that that result is achieved by having a narrow range of particle size."⁴

Furthermore, in the April 24, 2001 Office Action, the Examiner tried to defend his position by characterizing AKP-3000 as "one single sample [that] may run counter to the trend" and asserted that "the great majority of evidence in Sumimoto [sic]" is also in accordance with that alleged trend. If porosity and sintered particle size were, in fact, as directly related as the Examiner asserts, Applicants must wonder why the Examiner has failed to provide any further evidence in support of his position beyond Suzuki. In any event, why certain materials do not conform to the Examiner's notion that porosity is analogous to particle size is irrelevant; the fact of the matter is that such contrary examples directly refute that assumption, which underlies the rejection.

Finally, as Applicants have pointed out previously, the layers in Suzuki on which the Examiner relies are deposited by plasma injection welding. See column 2, lines 39-42.

⁴ In the most convoluted instance, the Examiner rebutted Applicants' explanation that "porosity is rather influenced by the purity or fineness of the materials [such that] when the particle size is uniform (even if an average particle size is large), an obtained sintered body has a relatively low porosity [whereas] when the particle size is not uniform (even if an average particle size is small), an obtained sintered body has a relatively high porosity" (see pages 4-5 of the August 16, 2000 Amendment) by "latching onto" the word "fineness" and noting that "fineness" can also refer to the size of something. Therefore, the Examiner asserted, Applicants were actually admitting the correctness of the Examiner's position. See page 3 of the September 25, 2000 Office Action. Applicants respectfully submit that such resort to word play, which turns Applicants' words against them and their argument on its head, demonstrates the weakness of the Examiner's position.

Therefore, Suzuki fails to disclose or teach any expected relationship between porosity and average sintered particle size.

In view of the foregoing, Applicants respectfully submit that the Examiner has failed to set forth a *prima facie* case of obviousness. Alternatively, even if the Board is of the opinion that the Examiner did set forth a *prima facie* case of obviousness, Applicants respectfully submit that they properly and successfully rebutted that *prima facie* case of obviousness. Therefore, Applicants respectfully submit that the rejection must be withdrawn.

(9). **Conclusion**

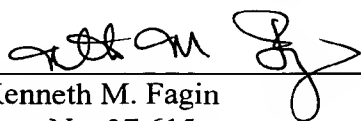
For the reasons set forth above, the claimed invention is not disclosed in or suggested by the combination of prior art presently of record. Therefore, Applicants respectfully request that the Board reverse the Examiner's rejection of claims 1, 2, 4, 6, 7, 10, 11, and 18-22.

Respectfully submitted,

PILLSBURY WINTHROP LLP

KMF:emg
1600 Tysons Boulevard
McLean, VA 22120

Tel: (703) 905-2000
Fax: (703) 905-2500



Kenneth M. Fagin
Reg. No. 37,615
Phone: (703) 905-2066

7. APPENDIX A

CLAIMS ON APPEAL

The following claims are pending and the rejection thereof is being appealed.

1. (Six times amended) A multilayered air-fuel ratio sensor having a plurality of stacked layers comprising:

a plurality of substrate layers comprising at least one solid electrolytic substrate layer and at least one insulating substrate layer; and

a boundary layer interposed between said solid electrolytic substrate layer and said insulating substrate layer;

wherein said boundary layer has an average sintered particle size that is larger than that of said solid electrolytic substrate layer and that is larger than that of said insulating substrate layer.

2. (Thrice amended) The multilayered air-fuel ratio sensor according to claim 1, wherein said boundary layer has a porosity larger than that of said substrate layers.

4. (Four times Amended) The multilayered air-fuel ratio sensor according to claim 1, wherein said boundary layer comprises a component selected from the group consisting of alumina, spinel, and steatite.

6. (Amended) The multilayered air-fuel ratio sensor according to claim 1, wherein said boundary layer has a thickness in a range of 10 to 100 μm .

7. (Amended) The multilayered air-fuel ratio sensor according to claim 1, wherein said substrate layers comprise a plurality of solid electrolytic substrate layers, and said boundary layer is interposed immediately between two consecutive solid electrolytic substrate layers without any other intervening layer.

10. The multilayered air-fuel ratio sensor according to claim 1, wherein the composition of said boundary layer is different from the composition of said solid electrolytic substrate layer.

11. The multilayered air-fuel ratio sensor according to claim 10, wherein the composition of said boundary layer is different from the composition of said insulating substrate layer.

18. (Amended) A multilayered air-fuel ratio sensor having a plurality of stacked layers comprising:

a plurality of substrate layers comprising at least one solid electrolytic substrate layer and at least one insulating substrate layer; and

a boundary layer interposed between said solid electrolytic substrate layer and said insulating substrate layer;

wherein said boundary layer has an average sintered particle size that is larger than that of said solid electrolytic substrate layer and that is larger than that of said insulating substrate layer and wherein the composition of said boundary layer is different from the composition of said solid electrolytic substrate layer.

19. The multilayered air-fuel ratio sensor according to claim 18, wherein said boundary layer has a porosity that is larger than that of said substrate layers.

20. The multilayered air-fuel ratio sensor according to claim 18, wherein said boundary layer comprises a component selected from the group consisting of alumina, spinel, and steatite.

21. The multilayered air-fuel ratio sensor according to claim 18, wherein said boundary layer has a thickness that is in the range of 10 to 100 μ .

22. The multilayered air-fuel ratio sensor according to claim 18, wherein said substrate layers comprise a plurality of solid electrolytic substrate layers, and said boundary layer is interposed immediately between two consecutive solid electrolytic substrate layers without any other intervening layer.

アルミナ製品

高純度/微粒アルミナ

High Purity/Fine Alumina

特長

AKP-シリーズ

均一な α -アルミナ結晶からなる高純度微粉末
(純度4N~5N、中心粒径0.2~0.8 μ m)

シャープな粒径分布、易分散、低収縮率、易焼結

AKP-Gシリーズ

一次粒子径0.1 μ m以下の超微粉 γ 、 δ 、 θ アルミナ

AKS-G

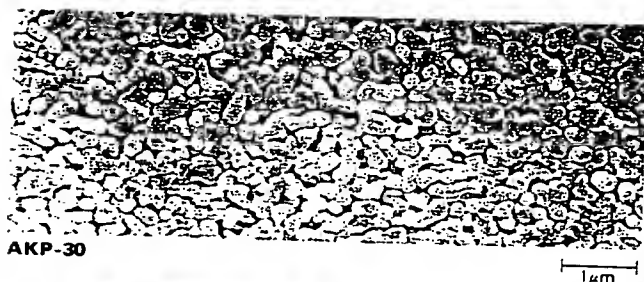
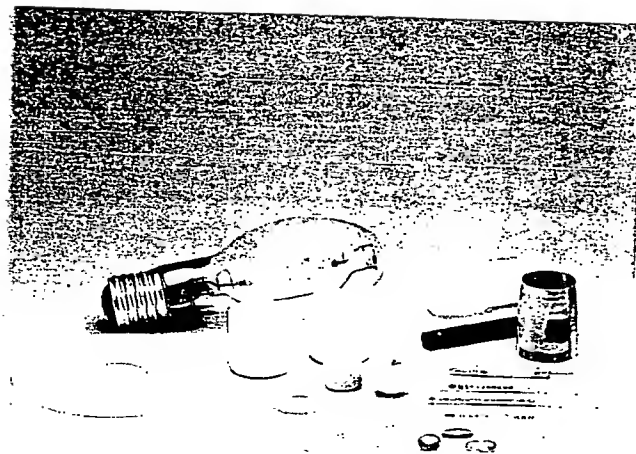
流動性にすぐれた γ -アルミナ造粒粉

HIT-シリーズ

均一なアルミナ結晶からなる高研磨力の微粉末
(粒子径0.05~0.5 μ m)

CAH-シリーズ

粒径分布のシャープな凝集粒子からなる高純度 α -アルミナ粉末



AKP-30



AKP-G015

用途

透光性アルミナ焼結体

高純度・高強度アルミナセラミックス

金属、ガラス、セラミックス等の研磨

非酸化物系セラミックスの焼結助剤

蛍光体原料

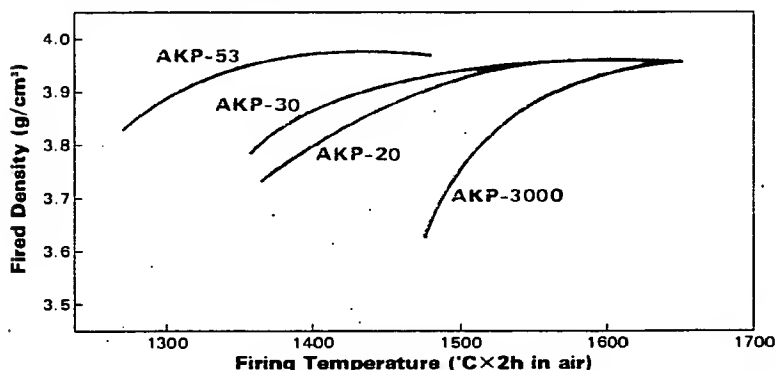
樹脂等への機能性フィラー

各種単結晶原料

ベルヌーイ法単結晶(時計用サファイアガラス等)

Qualitative data \ Grade	High Purity (4N) and Fine Powder					(5N)	Ultra Fine Powder		Granule		High Abrasivity
	AKP-15	AKP-20	AKP-30	AKP-50	AKP-3000	AKP-5N	AKP-G008	AKP-G015	AKS-G	CAH-3000	HIT-50
Crystal Form	α	α	α	α	α	α	β	γ	γ	α	α
Purity (%)	>99.99	>99.99	>99.99	>99.99	>99.995	>99.999	>99.995	>99.995	>99.99	>99.995	>99.95
Particle Size (μm)	0.6~0.8	0.4~0.6	0.3~0.5	0.1~0.3	0.4~0.7		<0.1	<0.1	30~50	3.5~6.5	~0.25~
Loose Bulk Density (g/cm^3)	0.7~1.1	0.7~1.1	0.7~1.0	0.6~1.1	0.3~0.6	0.5~0.8	—	—	0.3~0.5	0.3~0.6	—
Packed Bulk Density (g/cm^3)	1.1~1.5	1.1~1.5	1.1~1.5	0.9~1.3	0.6~0.9	0.7~1.1	~0.2~	~0.1~	0.35~0.55	0.6~0.9	1.0~1.4
BET Surface Area (m^2/g)	2.5~4.5	4~6	5~10	9~15	4~8	5~12	~80~	~150~	130~170	2.5~4.0	6~13
Impurity Level Si (ppm)	≤40	≤40	≤40	≤25	≤20	≤5	≤8	≤8	≤10	≤15	≤50
Na (ppm)	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤1	≤3	≤3	≤10	≤10	≤10
Mg (ppm)	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤2	≤3	≤3	≤6	≤5	≤10
Cu (ppm)	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤1	≤3	≤3	≤2	≤5	≤10
Fe (ppm)	≤20	≤20	≤20	≤20	≤10	≤3	≤8	≤8	≤15	≤10	≤30
[Main Application] Translucent Alumina		○	○	○	⊙						
High Strength Alumina		⊗	⊗	○	○						
Single Crystals		○	○	○	⊙	⊙			⊙	○	
Abrasiva	○	⊙	⊙	⊙	○						⊙
Filler and Blanding Agent	○	○	○	○	⊙	○	⊙	⊙	○	○	○
Phosphor					○					⊙	

Effect of Firing Temperature on Fired Density



Sintering Properties of AKP Powders

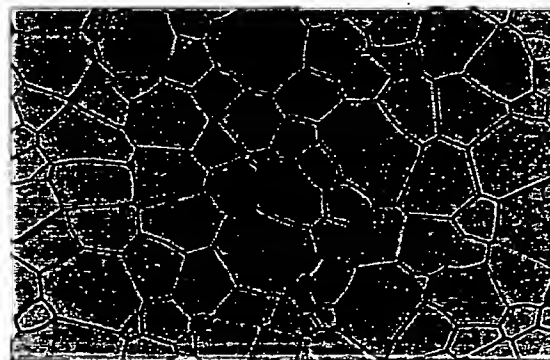
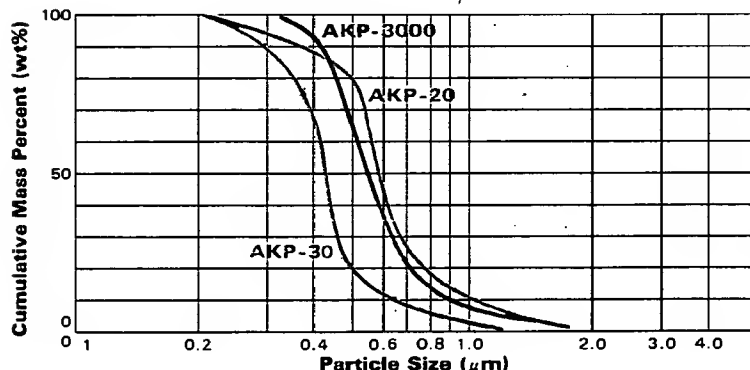
Properties	AKP-20	AKP-30	AKP-3000
B. E. T. Specific Surface Area (m^2/g)	4.2	6.8	4.5
Mean Particle Size (μm)	0.57	0.40	0.55
Green Density ¹⁾ (g/cm^3)	2.37	2.30	1.99
Fired Density ²⁾ (g/cm^3)	3.97	3.97	3.98
Linear Shrinkage ³⁾ (%)	15.9	16.8	20.7
In-Line Transmission ³⁾ (%)	16.5	16.5	21.5

1) Isostatically Pressed at 1.5t/cm²

2) Sintered at 1600°C for 2hrs in air

3) Wavelength: 600nm/Sintered at 1800°C for 6hrs in H₂

Particle Size Distribution



Microstructure of AKP-3000 sintered body

住友化学工業株式会社

無機工事業部 アルミナ製品・複合材料部

東京 〒104 東京都中央区新川2丁目27-1号 東京住友ビル(東館)

Phone: (03) 5543-5322 Fax: (03) 5543-5912

大阪 〒541 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友ビル

Phone: (06) 220-3718 Fax: (06) 220-3506

名古屋 〒460 名古屋市中区錦町1丁目11番18号 興銀ビル

Phone: (052) 232-2261 Fax: (052) 203-4624

福岡 〒810 福岡市中央区天神1丁目11-17号 福岡ビル

Phone: (092) 721-7610 Fax: (092) 721-7617

SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.

Alumina Products & Composite Materials Dept.

Tokyo Sumitomo Twin Building, 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104, Japan

Cable Address: CHEMISMIT TOKYO

Tel: 03-5543-5322 Tel Facsimile: 03-5543-5912

Sumitomo Building, 5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka 541, Japan

Cable Address: CHEMISMIT OSAKA

Tel: 06-220-3718 Tel Facsimile: 06-220-3506

Document Name:

Development of Advanced Alumina "SUMICORUNDUM"

Published by:

Tsukuba Research Laboratory, Masahide Mohri, Shinichiro Tanaka, Yoshiro Uchida, and Yoshinari Sawabe

<Page 11, left column, line 10 to right column, line 10>

1. Sintered body

The sintered body is one of major applications of alumina powder and belongs to the field requiring highly advanced properties. To attain highly advanced properties, it is definitely necessary to precisely control the micro structure of a sintered body. Especially, in a manufacturing process, uniformly mixing and dispersing required various additives is very important to form a uniform or homogeneous particle filler body. To this end, using a powder having a uniform particle size and excellent filler property is strongly required.

Fig. 15 is a photograph of SEM which shows a filler structure of SUMICORUNDUM particles fabricated by a slit cast method. Formation of a uniform filler structure is certainly recognized.

The sintering reaction or phenomenon advances with reducing particle size. Hence, a powder having a wide-spread particle distribution tends to cause nonuniform sintering reaction or phenomenon in a wide temperature range, resulting in delayed densification. Fig. 16 is a contraction profile showing sintering behavior in increased temperatures. According to this profile, it is understood that SUMICORUNDUM(スミコランダム) has excellent properties in attaining quick densification because SUMICORUNDUM has a sharp particle size distribution with less micro particles, although the sintering reaction or phenomenon is not found in low temperatures.

In general, residual voids or bulky particles give bad influence to the properties of a sintered body. Such residual voids or bulky particles are usually produced when nonuniform filler particles are used or when the sintering reaction is nonuniform. However, using SUMICORUNDUM makes it possible to eliminate these drawbacks, thereby obtaining a highly densified sintered body. Fig. 17 shows

a temperature (温度) dependency of the sintering density (密度). The BET specific surface area (i.e., ratio of surface to volume) is an index of primary particle size. SUMICORUNDUM attains a higher sintering density than AKP, although SUMICORUNDUM has a small BET value (= large particle size). -----BET (m^2/g) of SUMICORUNDUM is 5.2 while that of AKP-30 is 6.8, as apparent from Fig. 16.

Fig. 18 shows an organization of a ground inside portion of a sintered body observed by an optical microscope. It is confirmed that SUMICORUNDUM is a pore-free sintered body which has no voids and is excellent in strength, anti-abrasion nature, and anti-corrosion nature. Fig. 19 shows a 4-point bending strength of a sintered body fabricated by the slip cast method.

高性能アルミナ“スミコランダム” の開発

筑波研究所

毛利 正 英*
田 中 紳一郎
内 田 義 男
沢 辺 佳 成

Development of Advanced Alumina “SUMICORUNDUM”

Tsukuba Research Laboratory

Masahide MOHRI
Shinichiro TANAKA
Yoshio UCHIDA
Yoshinari SAWABE

Alumina powders is the most widely used in the world for oxide ceramic applications. An ideal powder is mono-dispersed powder which has not been able to be produced commercially yet.

We developed a nearly mono-dispersed alumina powder “SUMICORUNDUM” which is crystallinely grown by In Situ Chemical Vapor Deposition. SUMICORUNDUM is single crystal powder which has precisely controlled particle size, and will make a breakthrough in the manufacture of alumina ceramic.

In this report we summarize superior characteristics and several applications of SUMICORUNDUM.

はじめに

一般にセラミックスとして総称される金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物等の無機材料のほとんどが粉末として製造されている。これら無機粉末は汎用材料として、また機能を有する材料として産業、生活の隅々で使用されている。近年、無機粉末には高純度化や微粒子化が強く求められ、精製した原料を用い各種の方法により高品質の無機粉末を合成するプロセスが数多く工業化されている。

理想の粉末とは、単分散粉末と言ってよいだろう。単分散粉末を合成するためには、粒子一個の大きさや形を均一に制御する粉末合成技術が必須である。無機粉末の製造において求められ、また開発に携わる者が常に目指してきたのも粉末を構成する粒子の大きさや形を均一に制御する、すなわち粒子を造りあげることにある。そのため、水熱合成のように粒子の成長を時間をかけて制御するプロセスや、粒子の前駆体原料の合成段階において均一性を制御するゾルゲル法などの化学プロセス、あるいは気相熱分解法やCVD法のように希薄な反応場を利用するプロセスが開発、工業化されている。これらプロセスで製造された粉末はそれぞれの特徴を

生かし広く使用されているが、粒子一個の大きさや形を均一に制御する技術としては十分ではなかった。

無機粉末にも高精度な機能がますます求められており、単分散を目指した無機粉末の開発は今後一層進むであろう。

ここでは、単分散粉末を目指し開発した無機粉末合成技術と、本技術を用い製品化を進めている高性能 α -アルミナ粉末、商品名スミコランダムの特長と用途について紹介する。

アルミナ粉末を造る

1. アルミナ粉末の製造

強いイオン結合を有する金属酸化物であるアルミナは優れた物理的、化学的性質を持ち、耐熱、耐食、さらには耐磨耗材料として広く使用されている。工業的にはボーキサイトを出発鉱物とするバイヤー法により、全世界で約34百万トンのアルミニウム精錬用原料と約3百万トンの非精錬用粉末が製造されている。

バイヤー法では、数 μm から数10 μm の大きさの水酸化アルミニウムを高温度で焼成した後、粉碎することにより平均粒子径を約1から5 μm に調整した α -アルミナ粉末が製造されている。しかし、バイヤー法では高純度化には限界があるとともに、均一なサブ

*現所属：基礎化学業務室

ミクロンサイズの α -アルミナ粉末を製造することは出来なかった。

近年、高圧ナトリウムランプ用透光管や高強度セラミックス工具等の高品質焼結体、磁気テープの研磨用フィラー、金属、半導体及びプラスチックの精密研磨用に微粒でかつ均一な粒子径を有するアルミナ粉末のニーズが強く、アルミニウムアルコキシドの加水分解による微細水酸化アルミニウムやミョウバン等の前駆体原料を熱分解するプロセスが工業化され、約1500トンの高純度 α -アルミナ粉末として広く使用されている。

当社はアルコキシド加水分解法の高純度アルミナの量産技術を確立し、1981年250トン/年のプラントを建設した。その後、能力増強を重ねるとともに、市場のニーズに応えるべく品質を高度にコントロールした高純度アルミナを開発、商品化してきた。現在、最も優れた高純度アルミナとして世界のユーザーの高い信頼を得ている。

このように α -アルミナ粉末の開発は、高純度化と微粒化に向かってきたが、何れのプロセスにおいても高温焼成において生じる粒子間の結合は避けられないとともに、粒子径は焼成温度に敏感に依存する。そのため、バイヤー法と同様に粒子径は焼成後の粉碎により調整され、粒子一個の大きさや形を均一に制御することは出来ない。

一方、粒子径が $5\mu\text{m}$ を越える α -アルミナ粉末としては、高温熔融したアルミナブロックを粉碎して得ら

れる電融アルミナが唯一工業化されている。しかし、高温熔融するため低純度であり、かつ粉碎により粒子径分布が著しく広いため、精製さらにはふるい分けすることが必須である。

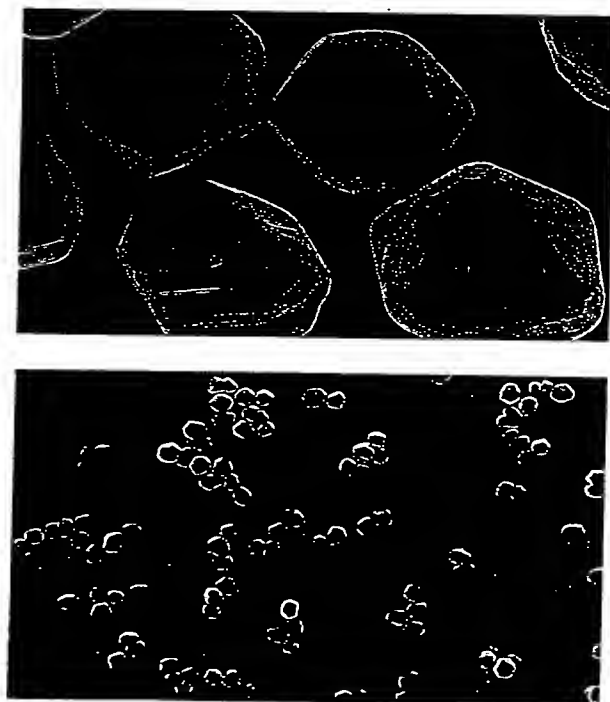
以上述べたように、サブミクロンから数10ミクロンの α -アルミナを製造する全てのプロセスにおいて、製品の粒子径は焼成温度や粉碎レベルにより調整されている。したがって、 α -アルミナ粉末の粒子径分布や α -アルミナ粒子の均質性は、焼成や粉碎のプロセスパラメーターに大きく依存し粒子径や粒子形状を精密に制御することは不可能であった。

2. スミコランダムの合成

通常、 α -アルミナ粉末は水酸化アルミニウムやミョウバンを出発原料とし、 α -アルミナの前駆体となる遷移アルミナを経由して合成される。例えば、水酸化アルミニウムから遷移アルミナ、遷移アルミナから α -アルミナへの相転移は固相間反応であり、生成する α -アルミナ粒子は出発原料である水酸化アルミニウムやミョウバンの形態や構造を転写している。 α -アルミナへの相転移は通常 1200°C を越える高温で進行するため、生成する α -アルミナ粒子間には出発原料の形態や構造に由来する結合や焼結による結合が生じる。したがって、これら結合を破壊するためには強力な粉碎が必要となる。

第1図にサブミクロンから約20ミクロンの範囲で

第1図 粒子径を精密制御したスミコランダム



10 μm

精密に粒子径制御したスミコランダムを示す。スミコランダムの合成は気相を経由した α -アルミナへの相転移により進行する。気相を経由する粉末合成プロセスとしては化学輸送法の1種であるChemical Vapour Deposition (CVD法)が良く知られている。CVD法は原料ガスが反応場に導入され合成が進行する。

スミコランダムは、In situ Chemical Vapour Deposition (以下in situ CVD法)と名付けた原料と反応場がほぼ同一の局所的な気相反応により単結晶粒子として生成する。

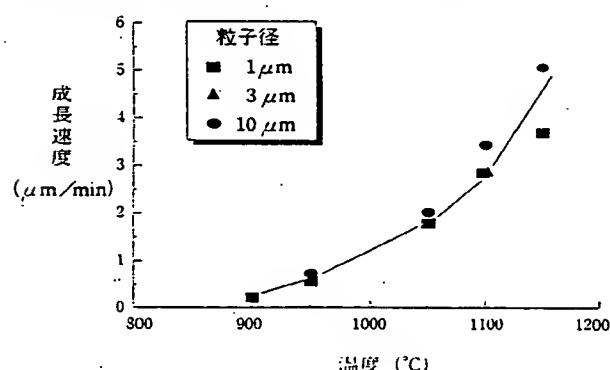
局所場での結晶成長プロセスであるため、in situ CVD法では粒子径や形状の制御が非常に容易である。さらに、気相経由であるため α -アルミナへの相転移が1200℃以下の低温度で進行する。

スミコランダム粒子の成長速度は速く1000℃における成長速度は約1 μ m/分である。第2図に示差熱分析から求めた成長速度の温度依存性を示す。この値は高温顕微鏡による相転移現象の直接観察からも確認した。第2図から、成長速度は粒子径に依存しないことがわかる。したがって、成長機構は、第3図に示す二次元核成長と呼ばれる気相成長機構に属し、成長速度が粒子径に依存しない多核多層成長によると推測される。

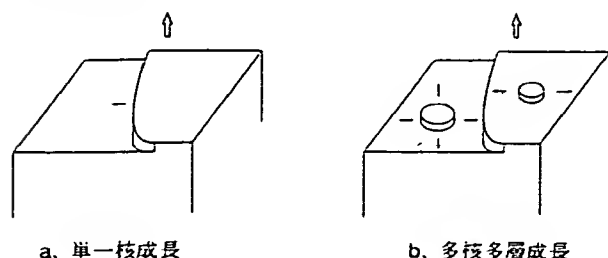
第4図はスミコランダムの合成速度を他のプロセスと比較し概念的に示している。

以上述べたように、スミコランダム粒子の成長は、

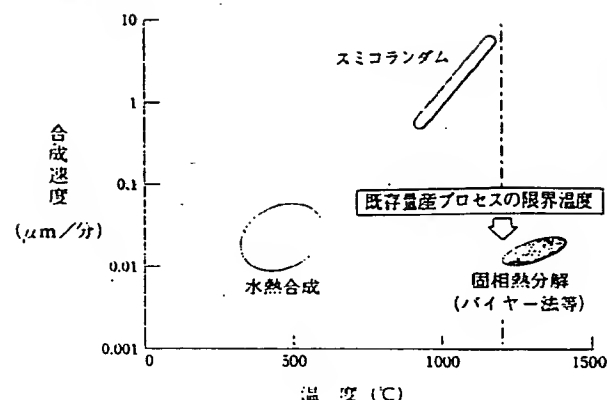
第2図 スミコランダムの結晶成長速度



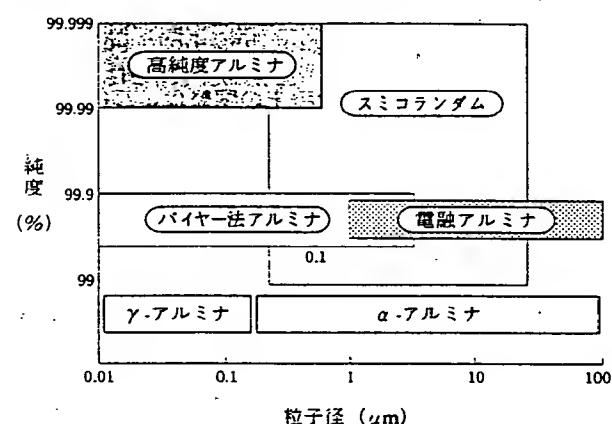
第3図 二次元核成長機構



第4図 スミコランダムの合成速度



第5図 スミコランダムの位置づけ



気相を経由しているため出発原料の形態や構造を転写することなく、また、1200℃以下の低温度で進行するため焼結による粒子間の結合も生じない。したがって、第1図に見られるように、単分散に近い α -アルミナとして合成することが可能である。

第5図に粒子径と純度を指標としたスミコランダムの位置付けを市販アルミナと比較し示す。

スミコランダムの特性

前述したようにスミコランダムは結晶成長した粒子から構成される単結晶粉末であり、球状に近い形状を有する。

ここでは、粒子の形状、構造及び均質性、粒子径の均一性さらには粉末の良好な充填性について述べる。

1. 粒子/粉末の特長

α -アルミナの結晶構造は六方稠密格子である。結晶と環境相が熱力学的な平衡状態にある時の安定な形は平衡形、非平衡状態にあって成長しつつある時の形は成長形と呼ばれ何れも多面体形状を示す。平衡状態

図6-4-3 形状制御されたスミコランダム

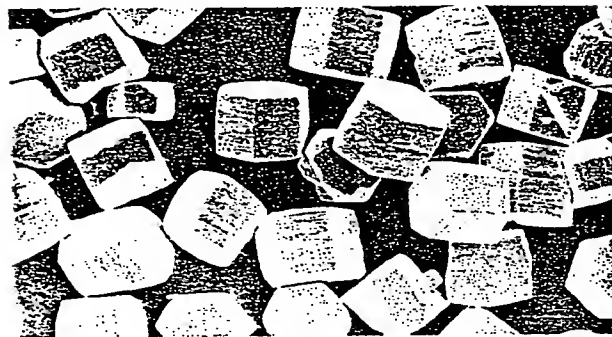
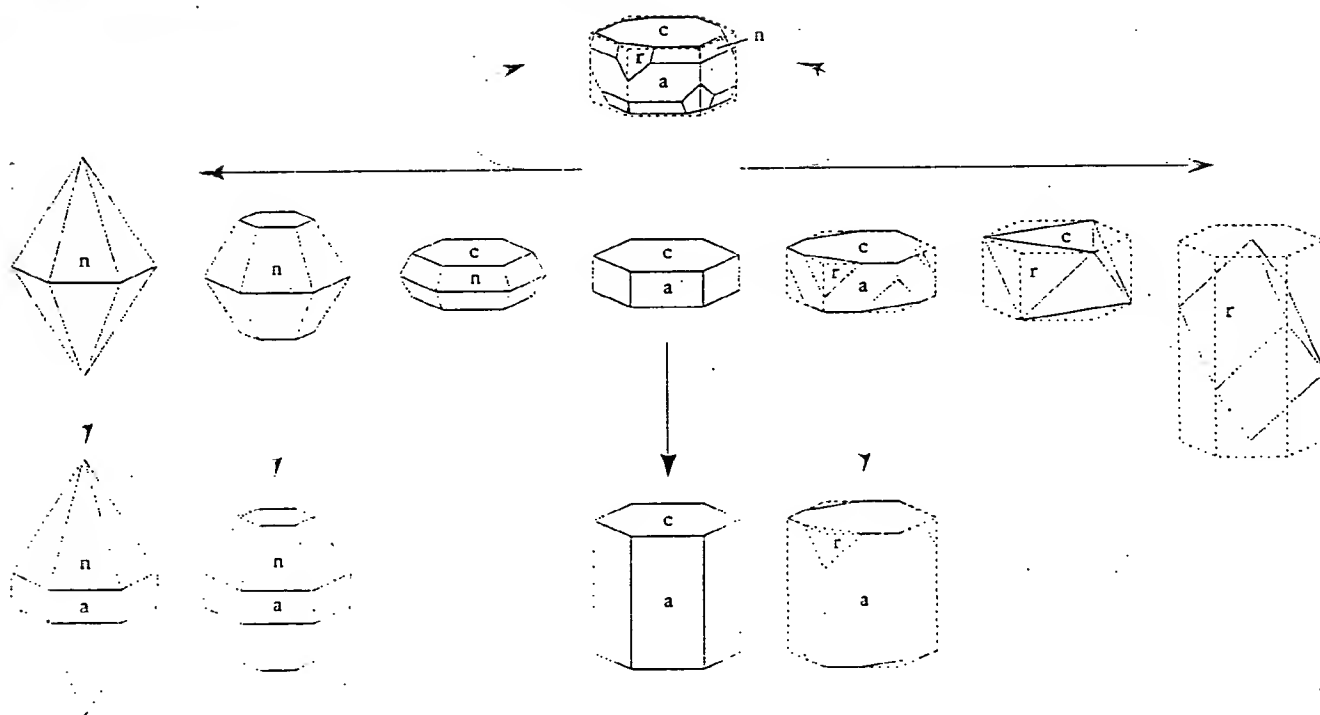


図6-4-4 α -アルミナの結晶成長における成長面と形状



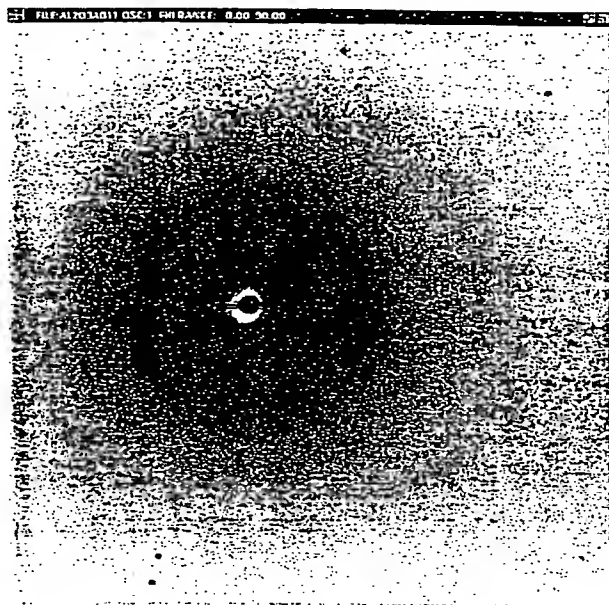
の実現は困難であり、通常成長形が成長する²⁾。結晶成長により造られた α -アルミナ粒子の形状は、成長の遅い、六方網密格子に基づいた面から構成される。

第6図にin situ CVD法により形状制御されたスミ

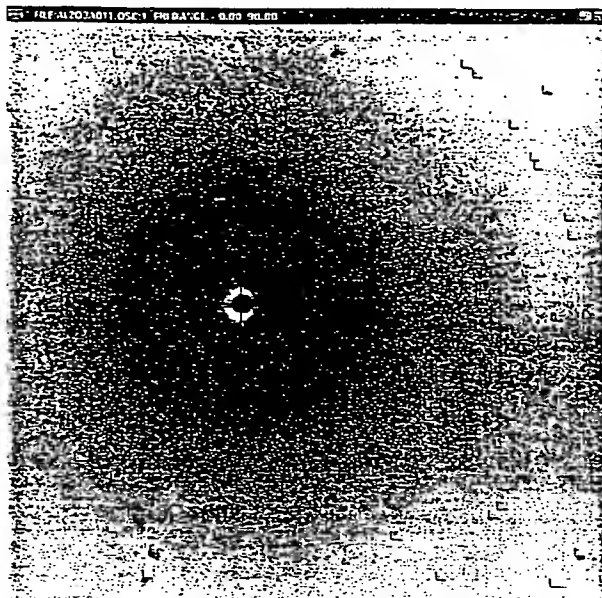
コランダムのSEM写真を示す。粒子は多面体形であり、その表面は破砕面ではなく結晶成長面であることが観察できる。 α -アルミナの成長形の例を第7図に示す²⁾。 α -アルミナの成長形はc、a、n及びr面により

図8.1 イメージングプレート法によるX線回折

a. スミコランダム回折パターン



b. α -アルミナ構造のシミュレーションパターン



構成される。スミコランダムもこれら4つの結晶面から構成された形状を有する。

in situ CVD 法では結晶の成長サイズを制御することが可能であり、任意の大きさの α -アルミナ粒子を造ることができる。第1図に示す粒子径を制御したスミコランダムは、サイズは異なるが相似の多面体形状を有している。

2. 粒子の構造

粒子の結晶性は、多数の粒子すなわち粉末から得られる粉末X線の回折線のシャープさで通常評価される。また、粒子の内部構造はTEM観察により評価されるが、高性能TEMを用いても観察できる粒子の大きさは1 μ mが限界である。

ここでは、一個の粒子の構造を観察することにより、スミコランダムが均質な単結晶粉末であることを示す。

(1) イメージングプレート法X線分析

製造しているスミコランダムの粒子径は30 μ mが最大サイズであるため、通常のX線回折法では十分な回折信号を一個の粒子から得ることはできない。そのためイメージングプレートを用いたX線回折法（理学電機製：R-A F XS II C）により、粒子一個の分析を試みた。

第8図aに、粒子径が20 μ mのスミコランダム粒子一個から得られた回折パターンを示す。また、六方稠密格子であることに基づいた α -アルミナのシミュ

レートパターンを第8図bに示す。スミコランダムの回折スポットはシミュレートスポットと完全に一致しており、ほぼ完璧な単結晶粒子であると結論できる。なお、干渉則により一部のスポットがスミコランダムの回折パターンでは消滅している。

(2) 超高压TEM観察

イメージングプレートを用いてもX線回折法により分析できる粒子のサイズは10 μ m以上であり、数ミクロンサイズの粒子の構造を観察することは困難である。そのため、超高压TEM（日立製作所製：1200kVA）により観察を試みた。

第9図aに粒子径が2から3 μ mのスミコランダム粒子のTEM像を、第9図bに水熱合成法により製造された α -アルミナ粒子のTEM像を示す。スミコランダム粒子の内部構造は非常にクリアであり観察レベルでは欠陥が無いと言える。一方、水熱合成法 α -アルミナ粒子には濃淡が観察され内部構造は不均質である。原因としては、合成溶媒である水の影響が考えられる。

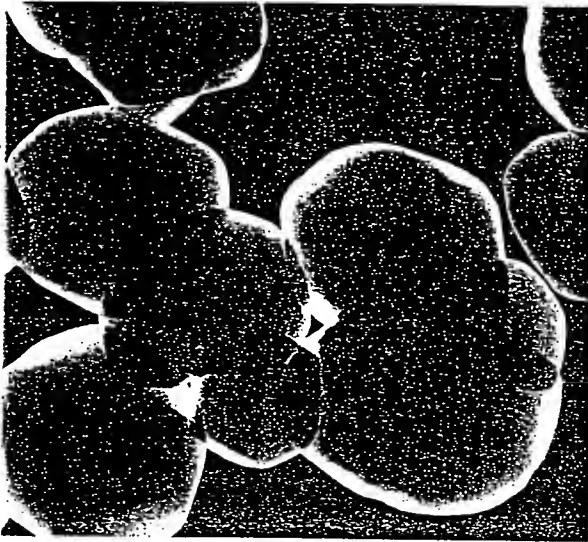
3. 粉末の特性

結晶の成長サイズが制御されたスミコランダムはシャープな粒度分布を有する粉末である。

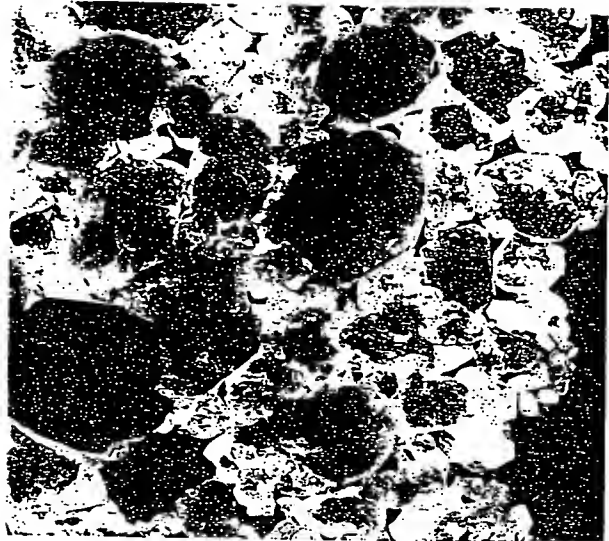
ここでは、アルミナ粉末さらには無機粉末にとって最も重要な特性である粒子径分布を説明するとともに、焼結体原料やフィラーとして優れた特長となる粒子の充填特性について述べる。

1.1.1 超高压TEMによるアルミナの内部構造観察

a. スミコランダム



b. 水熱合成アルミナ

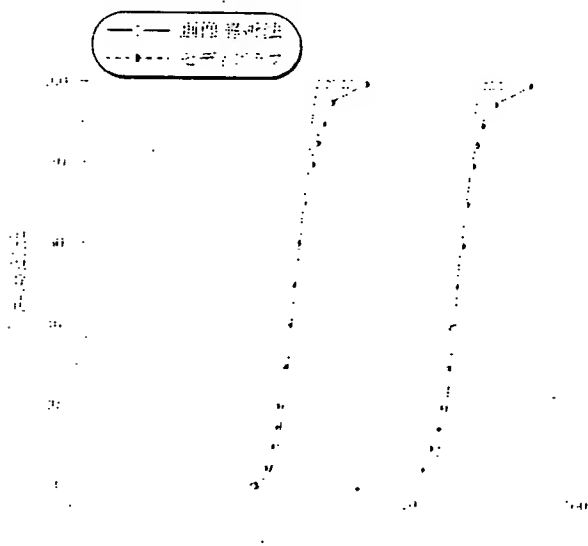


1 μm

(1) 粒子径分布

粉末の粒子径分布は、粒子の沈降速度を沈降重量やX線あるいは光透過により計測する方法、粒子径をレーザー光を用いた光回折や光相関あるいは電気抵抗の変化により計測する方法等、粒子のサイズや凝集レベルに適した手法が採用される。しかし、測定法が異なると粒子径分布の測定結果に差が生じることがよく知られている。そのため、測定法を標準化する試みが精力的に進められている⁴⁾。

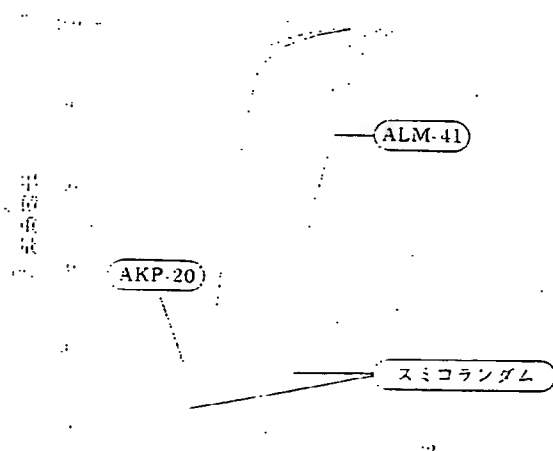
第10図 スミコランダムの粒子径分布比較画像解析法 vs セディグラフ



スミコランダムは明瞭で球形に近い形状を有するため、顕微鏡写真から、粒子径を直接計測することが容易である。SEM写真で観察される約100個の粒子を画像解析により計測した粒子径分布と、X線透過沈降法(セディグラフ)により計測した粒子径分布を併せて第10図に示す。ミクロン以上の粒子径を有するスミコランダムの粒子径分布は両者で良い一致を示しており、凝集の無い α -アルミナ粉末である。

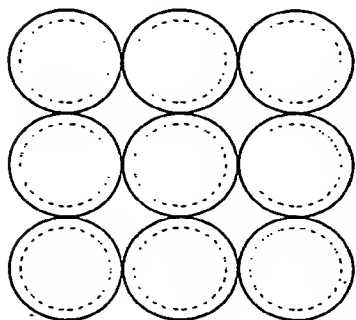
第11図には、同等の粒子径を有する加水分解法高純度アルミナAKP-20及びバイヤー法アルミナALM-41と比較したスミコランダムのX線透過沈降法による

第11図 アルミナ粉末の粒子径分布比較

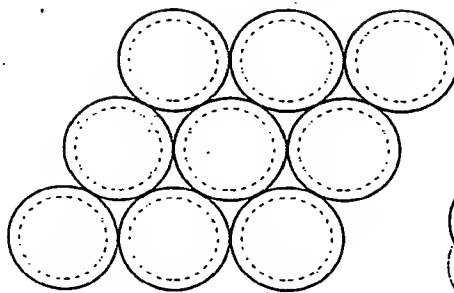


第12図 等大粒子の充填構造

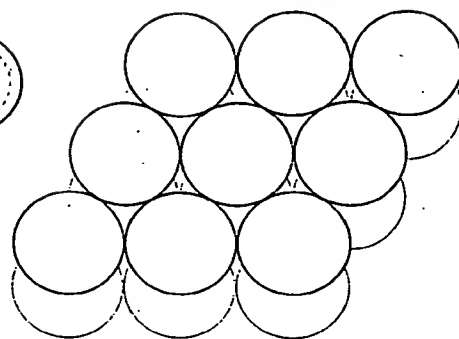
a. 立方構造



b. 正四面体構造



c. 六方稠密構造



粒子径分布を示す。スミコランダムはよりシャープな粒子径分布を示し、特に微粒子が少ないことが大きな特長である。前2者の α -アルミナ粉末の場合、粒子径を調整する粉碎プロセスにおいて多くの微粒子が生成する。これら微粒子は強い凝集性を有し、しばしば粉末特性を害することが良く知られている。

(2) 粒子の充填

粉末を高密度に充填するためには、従来はブロードな粒子径分布を有する粉末が用いられていた。しかし、粒子径分布を持つ粉末の充填には限界があり、理論密度よりはるかに低い70%以下の充填密度にしか到達出来ない。

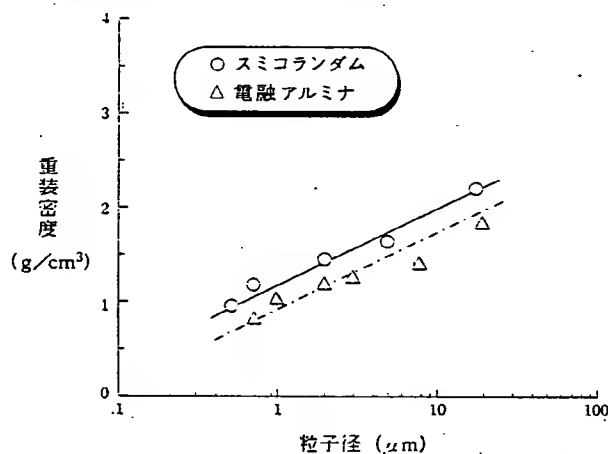
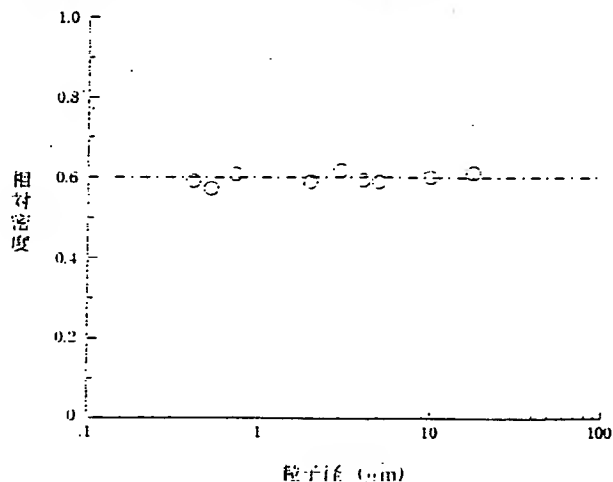
一方、等大粒子を最密に充填した状態では、配位数は12であり、充填率は約74%となる。第12図に等大粒子の充填構造を示す。最密充填は、第12図cに示す六方稠密構造となる。現実の等大粒子の充填の場合、60%を越える充填率が最大であることが実験的に確かめられている⁵⁾。しかし、粒子径の異なる等大粒子を決められた比率で混合することにより理論密度に近い充填密度を得ることが可能である。さらに、充填密度は粒子の形状に大きな影響を受け、球に近い粒子形を有する粉末が高い充填密度を示す。

軽装密度や重装密度のように大きな外力を負荷することなく、数10ミクロン以下の粒子径を有する粉末を充填する場合、凝集力のため充填密度は低い値となる。

粒子径が異なるスミコランダムの重装密度を電融アルミナ粉末と比較し第13図に示す。スミコランダムの高い重装密度は、破砕粒子である電融アルミナ粉末と異なり、球に近い形状の粒子が容易に再配位するため達せられると考えられる。約20 μm のスミコランダムでは60%近い重装密度が得られる。

第14図は1ton/cm²の成形圧力で充填したスミコランダムの充填密度を示す。粒子径に依存せず、

60%に達する高い充填密度が得られている。充填密度の値から第12図bに示す正四面体構造に近い充填構造であると推測される。スミコランダムは等大粒子の粉末ではないが、最大に近い充填が達成されて

第13図 スミコランダムの重装密度**第14図** スミコランダムの充填密度 (プレス成形)

いると言える。しかも、粒子径に依存しないことは、相似の粒子径分布を有することを意味し、in situ CVD法が良く制御された結晶成長プロセスであることを示唆している。

スミコランダムへの応用

前述した粒子及び粉末の特性から、スミコランダムは既存の用途において新しい性能を産み出す能力を有するとともに、新規用途を広げることが期待される。

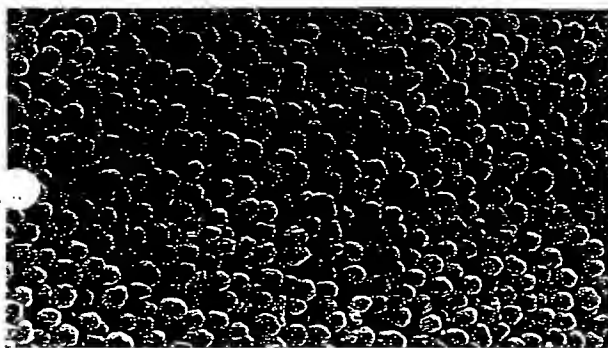
ここではスミコランダムの用途例について紹介する。

1. 焼結体

焼結体は、アルミナ粉末の大きな用途のひとつであり、高性能化が強くもとめられている分野である。高性能化のためには焼結体の微構造を精密に制御することが必要である。特に、製造プロセスにおいて、重要な各種添加物を均一に混合分散させ、均質な粒子充填体に成形することが最も重要である。したがって、均一粒子径を有し、充填性に優れた粉末が強く望まれている。

第15図のSEM写真は、スリップキャスト成形によるスミコランダム粒子の充填構造を示している。均一な充填が実現できている。

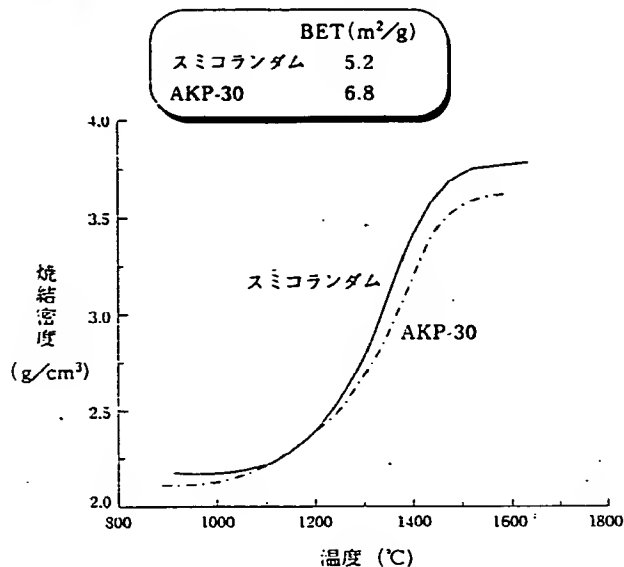
第15図 スリップキャスト成形によるスミコランダムの充填構造



焼結は粒子径が小さいほど速く進む。したがって、粒子径分布が広い粉末は広い温度範囲で焼結が不均一に生じるため緻密化が遅れる。第16図に、昇温時の焼結による収縮プロファイルを示す。微粒子が少なくシャープな粒子径分布を有するスミコランダムは、低温度では焼結しないが緻密化が速いことがわかる。

焼結体の特性に大きな影響を及ぼす残存気孔や粗大粒子は、不均質な粒子の充填や不均一な焼結から生

第16図 スミコランダムの焼結挙動

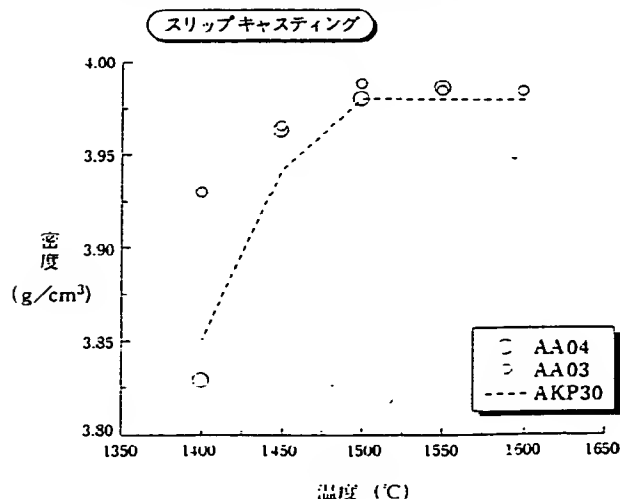


じる。スミコランダムを用いれば、これら欠陥を低減でき、高密度焼結体を得ることができる。焼結密度の焼結温度依存性を第17図に示す。一次粒子径の指標となるBET比表面積が小さい(粒子径は大きい)にもかかわらず、スミコランダムはAKPより高い焼結密度に到達する。第18図は光学顕微鏡による焼結体内部の研磨組織を示す。気孔がほとんど観察されないポアフリー焼結体となっており、強度、耐磨耗性、耐食性に優れる。第19図にスリップキャスト成形による焼結体の4点曲強度を示す。

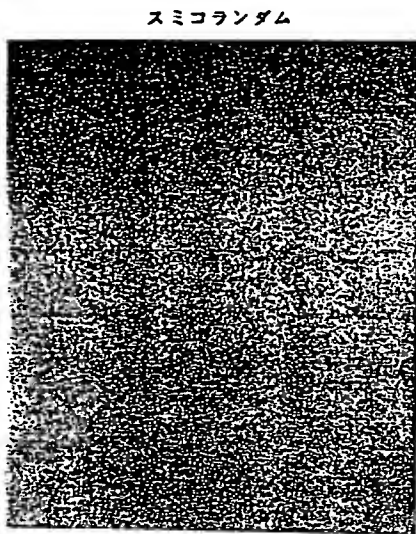
2. 多孔体

アルミナ多孔体はフィルターや触媒担体として注目されている。これら用途では、高い透液率や透気率

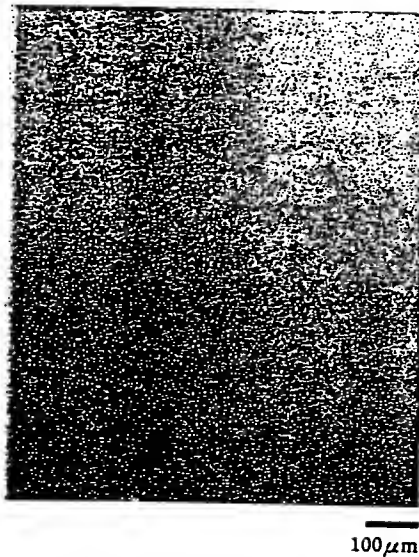
第17図 スミコランダムの焼結密度



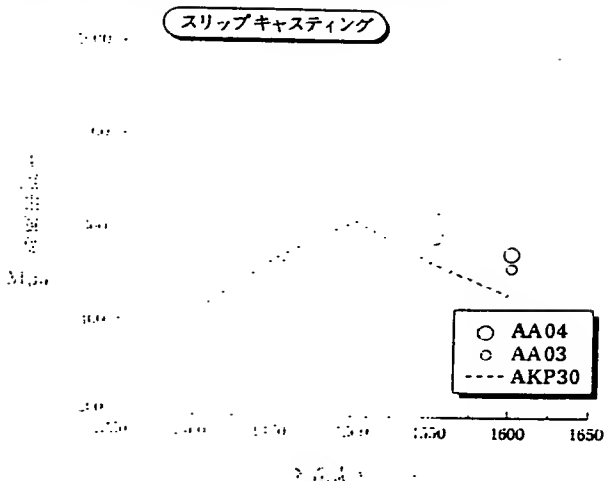
第18図 ポアフリー焼結体組織



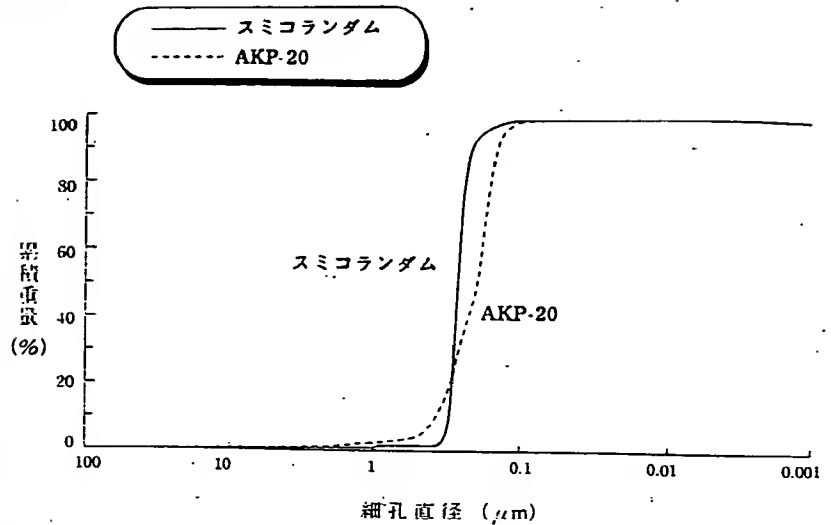
市販高純度アルミナ



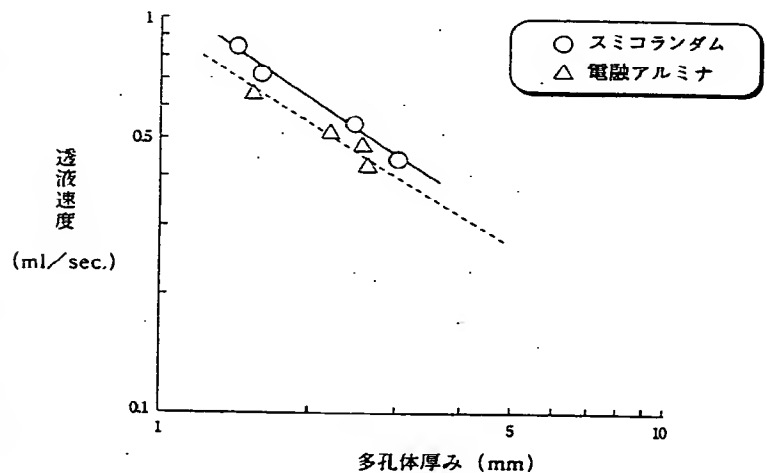
第19図 スミコランダムの4点曲強度



第20図 スミコランダム多孔体の細孔径分布



第21図 スミコランダム多孔体の透液速度



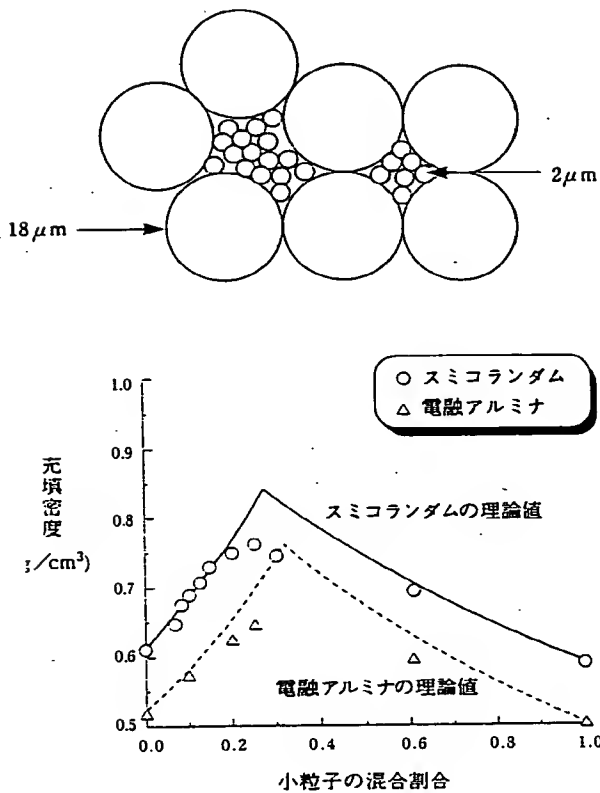
を有する多孔体は装置の小型化に有利である。また、精密濾過においては選択性が重要であり、シャープな細孔分布を有する多孔体が強く望まれている。

第20図は、水銀圧入法ポロシメーターを用い測定したスミコランダム多孔体の細孔分布を示す。従来の高純度アルミナあるいは分級した電融アルミナに比較しシャープな細孔分布を有する。第21図に示すようにスミコランダム多孔体は高い透液率を示す。

3. 充填材

アルミナ粉末は、機械的特性、熱的特性さらには電気的特性を改良するためプラスチック、金属等に添加複合されている。スミコランダムは粒子が均一であり粗大粒子を含まないため充填が容易である。また、破砕面を有しないため充填時の装置材料の

第22図 大粒子／小粒子混合による高密度充填



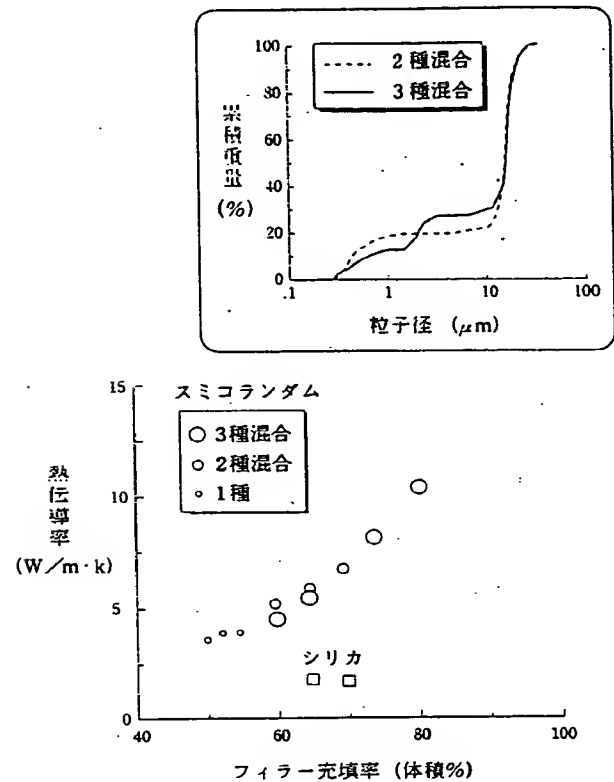
磨耗が少ない。

複合化において、高密度充填性に優れることは非常に重要である。例えば、アルミナは比較的高い熱伝導性を有するため、エポキシ樹脂等に高密度充填することにより、複合体自体の熱伝導性を高めることが可能になる。先に述べたように、スミコランダムは単独粒子径の粉末においても高い充填密度を示すが、粒子径分布を設計することにより、さらに高い充填密度を達成することができる。粉末を高密度に充填するためには、第22図に示すように平均粒子径が異なる粉末を混合する。理論値まで高密度充填できる粒子径比は1/20であると言われている。電融アルミナに比較し、スミコランダムは理論値に近い充填を達成できる。

第1表 スミコランダムの特性

特 性	AA-04	AA-05	AA-07	AA-2	AA-5	AA-10	AA-18
α							
結 晶 相							
平均粒子径 (μm)	0.3—0.5	0.4—0.6	0.6—0.8	1.8—2.2	4—6	8—11	15—20
軽装密度 (g/cm^3)	0.5—0.8	0.5—0.8	0.5—0.8	0.6—1.0	1.0—1.6	1.0—1.7	1.0—2.0
重装密度 (g/cm^3)	0.9—1.1	0.9—1.1	1.0—1.2	1.2—1.5	1.6—1.9	1.8—2.2	2.0—2.3
BET比表面積 (m^2/g)	3.4—4.0	2.8—3.3	2.0—2.6	0.8—1.1	0.3—0.5	0.2—0.5	0.1—0.5
重量損失 (wt.%)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.15	< 0.1	< 0.1	< 0.05
純 度 (wt.%)	> 99.99						

第23図 アルミナ充填によるエポキシ樹脂の高熱伝導化



第23図に平均粒子径が異なる2種類及び3種類のスミコランダムの粒子径分布の設計例を示す。これらの混合粉末をエポキシ樹脂に充填した複合体は10 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ を超える高い熱伝導性を有する。

以上述べたように、スミコランダムは均一粒子径を有し、充填性に優れるとともに、粒子径制御された粉末を組み合わせ任意の粒子径分布を設計できる新しい世代のアルミナ粉末であり、従来実現できなかった特性や機能を産み出していくと考えている。

おわりに

理想の粉末はやはり単分散粉末である。スミコランダムは単分散に近い粉末であり、単分散粉末に期待

されていた特性が実現されつつある。第1表に各種粒子径のスミコランダムの特性をまとめて示す。スミコランダムは、当社の高純度アルミナを継ぐ次世代の高性能アルミナである。今後、さらにユーザーのニーズに合ったアルミナとして開発、商品化を進めていきたい。

本稿に対して超高压TEM観察を実施していただきました科学技術庁無機材質研究所の松井良夫主任研究官に感謝いたします。

引用文献

- 1) 竹内 美明ほか：住友化学, I, 4 (1993)
- 2) 黒田 登志雄：結晶は生きている, サイエンス社 p. 168 (1984)
- 3) 小野 修一郎ほか：窯業協会誌, 76, No.7, 213 (1968)
- 4) 椿淳 一郎：科学と工業, 66, No.5, 180 (1992)
- 5) J. L. Finney : Pro. R. Soc. London, Ser. A 319, 479 (1970)

PROFILE



毛利 正英
Masahide MOHRI
基礎化学品業務室
主席部員



内田 義男
Yoshio UCHIDA
筑波研究所
主任研究員



田中 紳一郎
Shinichiro TANAKA
筑波研究所
主任研究員



沢辺 佳成
Yoshinari SAWABE
筑波研究所
研究員

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**